

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日                      1 9 9 9 年    4 月 2 7 日  
Date of Application:

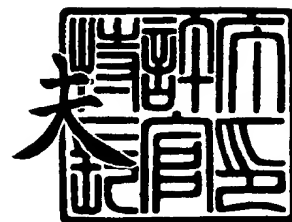
出 願 番 号                      平成 1 1 年特許願第 1 2 0 3 0 0 号  
Application Number:  
[ST. 10/C]:                      [ J P 1 9 9 9 - 1 2 0 3 0 0 ]

出      願      人                      三洋化成工業株式会社  
Applicant(s):

2 0 0 3 年 1 1 月 2 7 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康



【書類名】 特許願

【整理番号】 P4779

【提出日】 平成11年 4月27日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C08G 65/00

【発明者】

【住所又は居所】 京都市東山区一橋野本町 1 1 番地の 1 三洋化成工業株式会社内

【氏名】 山下 聖二

【発明者】

【住所又は居所】 京都市東山区一橋野本町 1 1 番地の 1 三洋化成工業株式会社内

【氏名】 松岡 正弘

【特許出願人】

【識別番号】 000002288

【氏名又は名称】 三洋化成工業株式会社

【代表者】 寛 哲男

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 平成10年特許願第274563号

【出願日】 平成10年 9月29日

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 033031

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

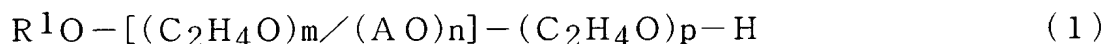
【書類名】 明細書

【発明の名称】 ノニオン性界面活性剤とその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 脂肪族系アルコール (a 1) にアルキレンオキサイド (b 1) を付加して直接製造され、下記①～③を満たす脂肪族系アルコールアルキレンオキサイド付加物 (A) からなるノニオン性界面活性剤。

①下記一般式 (1) で表される化合物の 1 種または 2 種以上の混合物からなる。



[式中、 $R^1$ は炭素数 8 ～ 24 の脂肪族炭化水素基または脂環式炭化水素基；A は炭素数 3 以上のアルキレン基；m は平均が 0 ～ 4 となる 0 または 1 以上の整数、n は平均が 1 ～ 3 となる 0 または 1 以上の整数、p は平均が 1 ～ 80 となる 0 または 1 以上の整数であり、 $(m+n+p)$  は平均が 3 ～ 81 となる整数であり、 $(m+p)/(m+n+p)$  は平均 0.5 以上である。 $\{(C_2H_4O)_m/(AO)_n\}$  は、 $m \neq 0$ 、 $n \neq 0$  のときブロック付加またはランダム付加を表す。]

②重量平均分子量 ( $M_w$ ) と数平均分子量 ( $M_n$ ) との比： $M_w/M_n$  が下記関係式 (2) または (3) を満たす。

$$M_w/M_n \leq 0.030 \times L_n(v) + 1.010 \quad (\text{但し、} v < 1.0) \quad (2)$$

$$M_w/M_n \leq -0.026 \times L_n(v) + 1.139 \quad (\text{但し、} v \geq 1.0) \quad (3)$$

[但し、v は脂肪族系アルコール (a 1) 1 モル当たりに付加したアルキレンオキサイドの平均付加モル数を表し、上記一般式 (1) での  $(m+n+p)$  の平均に相当する。]

③Weibull の分布則から導かれる下記式 (4) から求められる分布定数 c が 1.0 以下である。

$$c = (v + n_0/n_{00} - 1) / [L_n(n_{00}/n_0) + n_0/n_{00} - 1] \quad (4)$$

[但し、v は上記に同じ、 $n_{00}$  は反応に用いた脂肪族系アルコール (a 1) のモル数、 $n_0$  は未反応の脂肪族系アルコール (a 1) のモル数を表す。]

【請求項 2】 脂肪族系アルコール (a 1) にエチレンオキサイド (b 2) を付加して直接製造され、下記①～③を満たす脂肪族系アルコールエチレンオキサ

イド付加物 (B) からなるノニオン性界面活性剤。

①下記一般式 (5) で表される化合物の 1 種または 2 種以上の混合物からなる。



[式中、 $R^2$ は炭素数 8～24 の脂肪族炭化水素基または脂環式炭化水素基； $q$  は平均が 3～80 となる整数である。]

②重量平均分子量 ( $M_w$ ) と数平均分子量 ( $M_n$ ) との比： $M_w/M_n$  が下記関係式 (6) または (7) を満たす。

$$M_w/M_n \leq 0.020 \times L_n(v) + 1.010 \quad (\text{但し、} v < 10) \quad (6)$$

$$M_w/M_n \leq -0.026 \times L_n(v) + 1.116 \quad (\text{但し、} v \geq 10) \quad (7)$$

[但し、 $v$  は脂肪族系アルコール (a1) 1 モルあたりに付加したアルキレンオキシサイドの平均付加モル数を表し、上記一般式 (5) での  $q$  の平均に相当する。]

③Weibull の分布則から導かれる下記式 (4) から求められる分布定数  $c$  が 1.0 以下である。

$$c = (v + n_0/n_{00} - 1) / [L_n(n_{00}/n_0) + n_0/n_{00} - 1] \quad (4)$$

[但し、 $v$  は上記に同じ、 $n_{00}$  は反応に用いた脂肪族系アルコール (a1) のモル数、 $n_0$  は未反応の脂肪族系アルコール (a1) のモル数を表す。]

【請求項 3】 HLB が 5～13 である (A) もしくは (B) からなり、鉱物油に対する乳化力指数  $s$  が 8 以上である請求項 1 または 2 記載のノニオン性界面活性剤。

【請求項 4】 HLB が 11～19 である (A) もしくは (B) からなり、酸化ポリエチレンワックスに対する乳化力指数  $t$  が 8 以上である請求項 1～3 のいずれか記載のノニオン性界面活性剤。

【請求項 5】 凝固点が下記関係式 (8) を満たし、かつ HLB が 7～15 である (A) からなる請求項 1、3 または 4 記載のノニオン性界面活性剤。

$$1.61x - 102 \leq y \leq 1.61x - 92 \quad (8)$$

[但し、 $x$  は一般式 (1) におけるエチレンオキシサイドの質量%を表し、 $y$  は (A) の凝固点 (°C) を表す。]

【請求項 6】 HLB が 7～15 である (A) もしくは (B) からなり、スラ

イドガラス上に支持された人工汚垢に対する洗浄力指数〔ノニルフェノールエチレンオキサイド 9.5 モル付加物を 100 とする〕が 100 以上である請求項 1 ～ 5 のいずれか記載のノニオン性界面活性剤。

【請求項 7】 HLB が 10 ～ 14 である (A) もしくは (B) からなり、5 % 水溶液の粘度指数〔ノニルフェノールエチレンオキサイド 8.5 モル付加物の 5 % 水溶液の粘度を 100 とする〕が 50 以上である請求項 1 ～ 6 のいずれか記載のノニオン性界面活性剤。

【請求項 8】 請求項 1 ～ 7 のいずれか記載のノニオン性界面活性剤からなる乳化剤、分散剤、可溶化剤、洗浄剤、浸透剤または湿潤剤。

【請求項 9】 Weibull の分布則から導かれる下記式 (4') から求められる分布定数  $c'$  が 1.0 以下となる付加物を与える触媒 (d) の存在下、炭素数 1 ～ 24 の脂肪族系アルコール (a2) に炭素数 2 以上のアルキレンオキサイド (b3) を平均 1 ～ 2.5 モル付加させてなる脂肪族系アルコールアルキレンオキサイド付加物 (e) に、アルカリ触媒 (f) の存在下、炭素数 2 以上のアルキレンオキサイド (b4) を付加反応させることを特徴とする脂肪族系アルコールアルキレンオキサイド付加物の製造方法。

$$c' = (v' + n_0' / n_{00}' - 1) / [Ln(n_{00}' / n_0') + n_0' / n_{00}' - 1] \quad (4')$$

[但し、 $v'$  は脂肪族系アルコール (a2) 1 モルあたりに付加したアルキレンオキサイドの平均付加モル数、 $n_{00}'$  は反応に用いた脂肪族系アルコール (a2) のモル数、 $n_0'$  は未反応の脂肪族系アルコール (a2) のモル数を表す。]

【請求項 10】 触媒 (d) が、過ハロゲン酸 (塩)、硫酸 (塩)、燐酸 (塩) および硝酸 (塩) からなる群から選ばれる 1 種以上である請求項 9 記載の製造方法。

【請求項 11】 触媒 (d) が、2 価もしくは 3 価の金属の過塩素酸塩である請求項 10 記載の製造方法。

【請求項 12】 触媒 (d) の使用量が、(a2) と (b3) の合計 100 質量部当たり 0.001 ～ 1 質量部である請求項 9 ～ 11 のいずれか記載の製造方法。

【発明の詳細な説明】

**【 0 0 0 1 】****【発明の属する技術分野】**

本発明は、ノニオン性界面活性剤に関する。さらに詳しくは、非アルキルフェノール系ノニオン性界面活性剤とその製造方法に関する。

**【 0 0 0 2 】****【従来の技術】**

脂肪族系アルコール類に塩基性触媒または酸性触媒の存在下でアルキレンオキサイドを付加重合させて得られる脂肪族系アルコールアルキレンオキサイド付加物は、各種界面活性剤、溶剤、化学品中間体等として知られている。しかしながら、従来の脂肪族系アルコールアルキレンオキサイド付加物は、アルキルフェノール系ノニオン性界面活性剤に比べて界面活性能が十分に発現されない場合があり、例えば、乳化剤としては乳化性、乳化安定性、低泡性という点で不十分であるという問題があった。

また、アルキレンオキサイド付加の触媒として、過塩素酸塩類を用いる方法が知られている（米国特許第 4, 1 1 2, 2 3 1 号明細書）が、その反応活性が小さく、触媒の量を増加して反応時間を短縮させようとする、生成物の着色が著しく、製品の外観を悪化させたり、生成物のアルデヒド含有量が多い等の問題があり、工業的利用には至っていない。

**【 0 0 0 3 】****【発明が解決しようとする課題】**

本発明は、これらの問題点を解決し、アルキルフェノール系ノニオン性界面活性剤に匹敵する界面活性能を有し、しかもアルキルフェノール系界面活性剤のような環境ホルモンの恐れのない、脂肪族系アルコールアルキレンオキサイド付加物を提供しようとするものである。

**【 0 0 0 4 】****【課題を解決するための手段】**

本発明者らは、上記の課題を解決すべく鋭意検討した結果、特定の組成を有し特定の分子量分布を有する、脂肪族系アルコールアルキレンオキサイド付加物からなるノニオン性界面活性剤が、優れた乳化力、洗浄力を有することを見だし

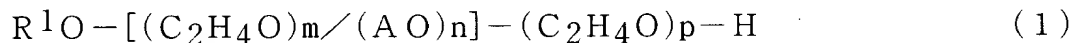
た。さらに、このような脂肪族系アルコールアルキレンオキサイド付加物は、特定の 2 種の触媒を組み合わせるにより直接製造できることを見いだし、本発明に到達した。

### 【0 0 0 5】

すなわち本発明は、下記 (I) ~ (III) である。

(I) 脂肪族系アルコール (a 1) にアルキレンオキサイド (b 1) を付加して直接製造され、下記①~③を満たす脂肪族系アルコールアルキレンオキサイド付加物 (A) からなるノニオン性界面活性剤。

①下記一般式 (1) で表される化合物の 1 種または 2 種以上の混合物からなる。



[式中、 $R^1$ は炭素数 8 ~ 24 の脂肪族炭化水素基または脂環式炭化水素基；A は炭素数 3 以上のアルキレン基；m は平均が 0 ~ 4 となる 0 または 1 以上の整数、n は平均が 1 ~ 3 となる 0 または 1 以上の整数、p は平均が 1 ~ 80 となる 0 または 1 以上の整数であり、 $(m+n+p)$  は平均が 3 ~ 81 となる整数であり、 $(m+p)/(m+n+p)$  は平均 0.5 以上である。 $\{(C_2H_4O)_m/(AO)_n\}$  は、 $m \neq 0$ 、 $n \neq 0$  のときブロック付加またはランダム付加を表す。]

②重量平均分子量 ( $M_w$ ) と数平均分子量 ( $M_n$ ) との比： $M_w/M_n$  が下記関係式 (2) または (3) を満たす。

$$M_w/M_n \leq 0.030 \times L_n(v) + 1.010 \quad (\text{但し、} v < 10) \quad (2)$$

$$M_w/M_n \leq -0.026 \times L_n(v) + 1.139 \quad (\text{但し、} v \geq 10) \quad (3)$$

[但し、v は脂肪族系アルコール (a 1) 1 モル当たりに付加したアルキレンオキサイドの平均付加モル数を表し、上記一般式 (1) での  $(m+n+p)$  の平均に相当する。]

③Weibull の分布則から導かれる下記式 (4) から求められる分布定数 c が 1.0 以下である。

$$c = (v + n_0/n_{00} - 1) / [L_n(n_{00}/n_0) + n_0/n_{00} - 1] \quad (4)$$

[但し、v は上記に同じ、 $n_{00}$  は反応に用いた脂肪族系アルコール (a 1) のモル数、 $n_0$  は未反応の脂肪族系アルコール (a 1) のモル数を表す。]

### 【0 0 0 6】

(II) 脂肪族系アルコール (a 1) にエチレンオキサイド (b 2) を付加して直接製造され、下記①～③を満たす脂肪族系アルコールエチレンオキサイド付加物 (B) からなるノニオン性界面活性剤。

①下記一般式 (5) で表される化合物の 1 種または 2 種以上の混合物からなる。



[式中、 $R^2$ は炭素数 8 ～ 24 の脂肪族炭化水素基または脂環式炭化水素基； $q$  は平均が 3 ～ 80 となる整数である。]

②重量平均分子量 ( $M_w$ ) と数平均分子量 ( $M_n$ ) との比： $M_w/M_n$  が下記関係式 (6) または (7) を満たす。

$$M_w/M_n \leq 0.020 \times \ln(v) + 1.010 \quad (\text{但し、} v < 10) \quad (6)$$

$$M_w/M_n \leq -0.026 \times \ln(v) + 1.116 \quad (\text{但し、} v \geq 10) \quad (7)$$

[但し、 $v$  は脂肪族系アルコール (a 1) 1 モル当たりに付加したアルキレンオキサイドの平均付加モル数を表し、上記一般式 (5) での  $q$  の平均に相当する。]

③Weibull の分布則から導かれる下記式 (4) から求められる分布定数  $c$  が 1.0 以下である。

$$c = (v + n_0/n_{00} - 1) / [\ln(n_{00}/n_0) + n_0/n_{00} - 1] \quad (4)$$

[但し、 $v$  は上記に同じ、 $n_{00}$  は反応に用いた脂肪族系アルコール (a 1) のモル数、 $n_0$  は未反応の脂肪族系アルコール (a 1) のモル数を表す。]

#### 【0007】

(III) Weibull の分布則から導かれる下記式 (4') から求められる分布定数  $c'$  が 1.0 以下となる付加物を与える触媒 (d) の存在下、炭素数 1 ～ 24 の脂肪族系アルコール (a 2) に炭素数 2 以上のアルキレンオキサイド (b 3) を平均 1 ～ 2.5 モル付加させてなる脂肪族系アルコールアルキレンオキサイド付加物 (e) に、アルカリ触媒 (f) の存在下、炭素数 2 以上のアルキレンオキサイド (b 4) を付加反応させることを特徴とする脂肪族系アルコールアルキレンオキサイド付加物の製造方法。

$$c' = (v' + n_0'/n_{00}' - 1) / [\ln(n_{00}'/n_0') + n_0'/n_{00}' - 1] \quad (4')$$

[但し、 $v'$  は脂肪族系アルコール (a 2) 1 モル当たりに付加したアルキレン



オキサイドの平均付加モル数、 $n_{00}'$  は反応に用いた脂肪族系アルコール (a 2) のモル数、 $n_0'$  は未反応の脂肪族系アルコール (a 2) のモル数を表す。]

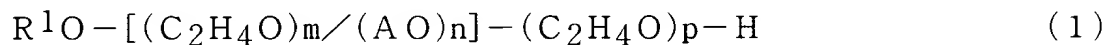
### 【0 0 0 8】

#### 【発明の実施の形態】

上記 (I) の発明において、脂肪族系アルコールアルキレンオキサイド付加物 (A) は、脂肪族系アルコール (a 1) (ここでは脂環式も含む。) にアルキレンオキサイド (b 1) を付加して直接製造される脂肪族系アルコールアルキレンオキサイド付加物の 1 種または 2 種以上の混合物である。

ここで、「直接製造される」とは、上記付加物が精留などにより未反応物や付加モル数の異なるものを分別する操作なしで直接得られたものであることを意味する。分別を要するものは、工程が煩雑となり、通常のノニオン性界面活性剤として用いるには実用性がない。

### 【0 0 0 9】



上記式 (1) 中、 $R^1$  は、脂肪族系アルコール (a 1) の残基であり、炭素数が通常 8 ~ 24 (好ましくは 12 ~ 18) の脂肪族炭化水素基または脂環式炭化水素基を表す。 $R^1$  の炭素数が 8 未満では、所望の乳化力、可溶化力、洗浄力が得られず、炭素数が 24 を超えるとアルキレンオキサイド付加物の流動点が上がるなど取り扱いの面で好ましくない。上記脂肪族炭化水素基としては、直鎖および/または分岐状の飽和または不飽和脂肪族炭化水素基 (アルキル基、アルケニル基、アルカジエニル基) ; 脂環式炭化水素基としては、シクロアルキル基および多環炭化水素基が挙げられる。 $R^1$  は直鎖状と分岐状など 2 種以上の基の混合物であってもよい。

$R^1$  の具体例としては、アルキル基としては、オクチル、ノニル、デシル、ラウリル、トリデシル、ミリスチル、セチル、ステアリル、ノナデシル、2-エチルヘキシル、2-エチルオクチル基などが挙げられる。アルケニル基としては、オクテニル、デセニル、ドデセニル、トリデセニル、ペンタデセニル、オレイル、ガドレイル基などが挙げられる。アルカジエニル基としては、リノレイル基などが挙げられる。シクロアルキル基としては、エチルシクロヘキシル、プロピル

シクロヘキシル、オクチルシクロヘキシル、ノニルシクロヘキシル基などが挙げられる。多環炭化水素基としては、アダマンチル基などが挙げられる。

#### 【0010】

本発明に用いる脂肪族系アルコール (a1) としては、上記の  $R^1$  残基を与えるものであり、炭素数が通常 8~24 (好ましくは 12~18) のアルコールであり、天然アルコールでも合成アルコール (チーグラールアルコール、オキシアルコールなど) でもよい。

具体例としては、オクチルアルコール、ノニルアルコール、デシルアルコール、ウンデシルアルコール、ドデシルアルコール、トリデシルアルコール、ミリスチルアルコール、セチルアルコール、ステアリルアルコール、ノナデシルアルコールなどの飽和脂肪族アルコール；オクテニルアルコール、デセニルアルコール、ドデセニルアルコール、トリデセニルアルコール、ペンタデセニルアルコール、オレイルアルコール、ガドレイルアルコール、リノレイルアルコールなどの不飽和脂肪族アルコール；エチルシクロヘキシルアルコール、プロピルシクロヘキシルアルコール、オクチルシクロヘキシルアルコール、ノニルシクロヘキシルアルコール、アダマンチルアルコールなどの環状脂肪族アルコールが挙げられる。これら脂肪族系アルコールは 1 級または 2 級が好ましく、特に 1 級が好ましい。また、アルキル基部分は直鎖状でも分岐状でもよい。

#### 【0011】

上記式 (1) 中、 $(C_2H_4O)$  の部分は、エチレンオキサイド (以下、EO と略記) の付加により形成される。A は炭素数 3 以上、好ましくは炭素数 3~8、とくに好ましくは炭素数 3 のアルキレン基を表し、 $(AO)$  の部分は、炭素数 3 以上のアルキレンオキサイドの付加により形成される。このようなアルキレンオキサイドとしては、プロピレンオキサイド (以下、PO と略記)、1, 2- または 2, 3- ブチレンオキサイド、テトラヒドロフラン、スチレンオキサイドなどが挙げられる。好ましくは PO である。

#### 【0012】

上記一般式 (1) 中、m は通常、平均が 0~4 となる 0 または 1 以上の整数であり、好ましくは 0~3 の整数、特に好ましくは 1~3 の整数である。n は通常

平均が 1 ~ 3 となる 0 または 1 以上の整数であり、好ましくは 1 または 2 である。  
p は通常、平均が 1 ~ 8 0 となる 0 または 1 以上の整数であり、好ましくは 2 ~ 7 0、特に好ましくは 3 ~ 4 0 の整数である。8 0 を超えると親水性が強すぎて十分な乳化力、可溶化力が得られず、また分子が大きすぎて所望の浸透力が得られない。

(m + n + p) は通常、平均が 3 ~ 8 1 の整数であり、好ましくは 3 ~ 7 1 の整数である。8 1 を超えると親水性が強すぎて十分な乳化力、可溶化力が得られず、また分子が大きすぎて所望の浸透力が得られない。3 未満であると、親水性が乏しく乳化力が劣る。(m + p) / (m + n + p) は通常 0. 5 以上であり、好ましくは 0. 7 ~ 0. 9 9 である。0. 5 未満では乳化力が低くなる。{(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O)<sub>m</sub> / (A O)<sub>n</sub>} の部分は、ブロック付加 [(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O)<sub>m</sub>、(A O)<sub>n</sub> の順] でもランダム付加でも良いが、好ましくはブロック付加である。

### 【0 0 1 3】

本発明 (I) において得られる脂肪族系アルコールアルキレンオキサイド付加物 (A) の重量平均分子量 (M<sub>w</sub>) は、通常 2 7 0 ~ 5, 0 0 0、好ましくは 3 0 0 ~ 1, 2 0 0 である。2 7 0 ~ 5, 0 0 0 であると、浸透力などの界面活性能が特に良好であり好ましい。[分子量の測定はゲルパーミエーションクロマトグラフ (GPC) による。以下も同じ。]

(A) の M<sub>w</sub> と数平均分子量 (M<sub>n</sub>) との比: M<sub>w</sub> / M<sub>n</sub> は下記関係式 (2) または (3) を満たす必要がある。

$$M_w / M_n \leq 0.030 \times L_n(v) + 1.010 \quad (\text{但し、} v < 1.0) \quad (2)$$

$$M_w / M_n \leq -0.026 \times L_n(v) + 1.139 \quad (\text{但し、} v \geq 1.0) \quad (3)$$

これらの式で、L<sub>n</sub>(v) は v の自然対数を意味し、v は脂肪族系アルコール (a 1) 1 モル当たりに付加したアルキレンオキサイドの平均付加モル数を表し、前記一般式 (1) での各アルキレンオキサイドの付加モル数である m と n と p の合計の平均に相当する。]

関係式 (2) または (3) を満たさない、すなわち分子量分布が広くなると十分な界面活性能が得られない。

また、M<sub>w</sub> / M<sub>n</sub> は下記関係式 (2') または (3') を満たすことが好ましい。

$$M_w/M_n \leq 0.031 \times \ln(v) + 1.000 \quad (\text{但し、} v < 1.0) \quad (2')$$

$$M_w/M_n \leq -0.026 \times \ln(v) + 1.129 \quad (\text{但し、} v \geq 1.0) \quad (3')$$

## 【0014】

さらに、(A)は、下記Weibullの分布則の式(11)から導き出される関係式(4)から分布定数 $c$ を求めることができるとき、 $c$ が1.0以下である必要がある。 $c$ は好ましくは0.9以下、さらに好ましくは0.7以下である。関係式(4)において、分布定数 $c$ の値が小さい、すなわち未反応の脂肪族系アルコールの含有量が少ないほど分子量分布が狭いことを意味する。

なお、この式は、未反応の脂肪族系アルコール(a1)の量が検出限界(0.001質量%)以上の場合に適用される式であり、(A)の場合はアルキレンオキサイド(b1)の平均付加モル数が10モル以下程度まで適用可能である。

$c$ が1を超えると、十分な界面活性性能が得られない。

$$v = c \times \ln(n_{00}/n_0) - (c-1) \times (1 - n_0/n_{00}) \quad (11)$$

$$c = (v + n_0/n_{00} - 1) / [\ln(n_{00}/n_0) + n_0/n_{00} - 1] \quad (4)$$

これらの式で、 $\ln(n_{00}/n_0)$ は $(n_{00}/n_0)$ の自然対数を意味し、 $v$ は上記に同じ、 $n_{00}$ は反応に用いた脂肪族系アルコール(a1)のモル数、 $n_0$ は未反応の脂肪族系アルコール(a1)のモル数を表す。

## 【0015】

上記(II)の発明において、脂肪族系アルコールアルキレンオキサイド付加物(B)は、脂肪族系アルコール(a1)(ここでは脂環式も含む。)にEO(b2)を付加して直接製造される脂肪族系アルコールEO付加物の1種または2種以上の混合物である。

ここで、「直接製造される」とは、上記付加物が精留などにより未反応物や付加モル数の異なるものを分別する操作なしで直接得られたものであることを意味する。分別を要するものは、工程が煩雑となり、通常のノニオン性界面活性剤として用いるには実用性がない。

## 【0016】



上記式(5)中、 $R^2$ は、脂肪族系アルコール(a1)の残基であり、炭素数

が通常 8 ~ 2 4 (好ましくは 1 2 ~ 1 8) の脂肪族炭化水素基または脂環式炭化水素基を表す。R<sup>2</sup>の炭素数が 8 未満では、所望の乳化力、可溶化力、洗浄力が得られず、炭素数が 2 4 を超えると E O 付加物の流動点が上がるなど取り扱いの面で好ましくない。上記脂肪族炭化水素基としては、直鎖および／または分岐状の飽和または不飽和脂肪族炭化水素基 (アルキル基、アルケニル基、アルカジエニル基) ; 脂環式炭化水素基としては、シクロアルキル基および多環炭化水素基が挙げられる。R<sup>2</sup>は直鎖状と分岐状など 2 種以上の基の混合物であってもよい。

R<sup>2</sup>の具体例は、前記の R<sup>1</sup>として例示したものと同様である。

q は通常、平均が 3 ~ 8 0 となる整数であり、好ましくは 3 ~ 4 0 の整数である。8 0 を超えると親水性が強すぎて十分な乳化力、可溶化力が得られず、また分子が大きすぎて所望の浸透力が得られない。3 未満であると、親水性が乏しく乳化力が劣る。

#### 【 0 0 1 7 】

本発明 (II) において得られる脂肪族系アルコール E O 付加物 (B) の重量平均分子量 (M<sub>w</sub>) は、通常 2 5 0 ~ 5, 0 0 0、好ましくは 2 7 0 ~ 1, 2 0 0 である。2 5 0 ~ 5, 0 0 0 であると、浸透力などの界面活性能が特に良好であり好ましい。

(B) の M<sub>w</sub> と数平均分子量 (M<sub>n</sub>) との比: M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub> は下記関係式 (6) または (7) を満たす必要がある。

$$M_w/M_n \leq 0.020 \times L_n(v) + 1.010 \quad (\text{但し、} v < 10) \quad (6)$$

$$M_w/M_n \leq -0.026 \times L_n(v) + 1.116 \quad (\text{但し、} v \geq 10) \quad (7)$$

これらの式で、L<sub>n</sub>(v) は v の自然対数を意味し、v は脂肪族系アルコール (a 1) 1 モルあたりに付加したアルキレンオキサイド (E O) の平均付加モル数を表し、前記一般式 (5) での E O の付加モル数である q の平均に相当する。

関係式 (6) または (7) を満たさない、すなわち分子量分布が広がると十分な界面活性能が得られない。

また、M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub> は下記関係式 (6') または (7') を満たすことが好ましい。

$$M_w/M_n \leq 0.018 \times L_n(v) + 1.015 \quad (\text{但し、} v < 10) \quad (6')$$

$$M_w/M_n \leq -0.023 \times \ln(v) + 1.113 \quad (\text{但し、} v \geq 1.0) \quad (7')$$

## 【0018】

さらに、(B)は、下記Weibullの分布則の式(11)から導き出される関係式(4)から分布定数cを求めることができる、cが1.0以下である必要がある。cは好ましくは0.9以下、さらに好ましくは0.7以下である。関係式(4)において、分布定数cの値が小さい、すなわち未反応の脂肪族系アルコールの含有量が少ないほど分子量分布が狭いことを意味する。

なお、この式は、未反応の脂肪族系アルコール(a1)の量が検出限界(0.001質量%)以上の場合に適用される式であり、(B)の場合はEO(b2)の平均付加モル数が1.0モル以下程度まで適用可能である。

cが1を超えると、十分な界面活性性能が得られない。

$$v = c \times \ln(n_{00}/n_0) - (c-1) \times (1 - n_0/n_{00}) \quad (11)$$

$$c = (v + n_0/n_{00} - 1) / [\ln(n_{00}/n_0) + n_0/n_{00} - 1] \quad (4)$$

これらの式で、 $\ln(n_{00}/n_0)$ は $(n_{00}/n_0)$ の自然対数を意味し、vは上記に同じ、 $n_{00}$ は反応に用いた脂肪族系アルコール(a1)のモル数、 $n_0$ は未反応の脂肪族系アルコール(a1)のモル数を表す。

## 【0019】

本発明の脂肪族系アルコールアルキレンオキサイド付加物(A)または脂肪族系アルコールEO付加物(B)からなる界面活性剤において、(A)または(B)のHLBが5~13(特に6~12)の範囲で、鉱物油に対する乳化力指数sが8以上(特に9以上)であるものが、疎水性の強い物質に対する乳化力が特に良好であるという点で好ましい。上記および以下において、HLBは下記の式(12)にて求められるグリフィンのHLBをいう。

$$\text{グリフィンのHLB} = (\text{活性剤中のEO質量} / \text{活性剤の分子量}) \times 20 \quad (12)$$

## 【0020】

また、ここで本発明の界面活性剤を乳化剤として用いる場合の鉱物油に対する乳化力指数sは、以下の方法で測定する。

アニリン点70℃の鉱物油9.7質量部と、ノニオン性界面活性剤からなる乳化剤3.3質量部を配合し、このうちの5.5質量部を、別途25℃に温調しておいた9.5

質量部のイオン交換水の入った 1 0 0 m l の蓋付きメスシリンダーに投入する。次いでメスシリンダーを上下に 2 0 回振り、2 5 ℃にて静置する。6 0 分後の乳化状態を観察し、以下に示す基準にて評価した点数を乳化力指数 s とする。

1 0 : 全体が均一に乳化した状態

9 : 全体は乳白色であるが一部油層が分離 ( 2 m m 未満)

8 : 全体は乳白色であるが一部油層が分離 ( 2 m m 以上 5 m m 未満)

7 : 全体は乳白色であるが一部油層が分離 ( 5 m m 以上 8 m m 未満)

6 : 全体は乳白色であるが一部油層が分離 ( 8 m m 以上 1 0 m m 未満)

5 : 全体は乳白色であるが一部油層が分離 ( 1 0 m m 以上 1 3 m m 未満)

4 : 油層がほぼ分離 ( 1 3 m m 以上)、油層は乳白色、水層最下部に透明感

3 : 油層がほぼ分離 ( 1 3 m m 以上)、油層は乳白色、水層下部半分に透明感

2 : 油層がほぼ分離 ( 1 3 m m 以上)、油層は乳白色、水層全体がほぼ透明

1 : 完全分離、油層・水層ともほぼ透明

#### 【 0 0 2 1 】

本発明の脂肪族系アルコールアルキレンオキサイド付加物 ( A ) または脂肪族系アルコール E O 付加物 ( B ) からなる界面活性剤において、( A ) または ( B ) の H L B が 1 1 ~ 1 9 ( 特に 1 2 ~ 1 8 ) の範囲で、酸価ポリエチレンワックスに対する乳化力指数 t が 8 以上 ( 特に 9 以上 ) であるものが、親水性の強い物質に対する乳化力が特に良好であるという点で好ましい。

#### 【 0 0 2 2 】

ここで本発明の界面活性剤を乳化剤として用いる場合の酸価ポリエチレンワックスに対する乳化力指数 t は、以下の方法で測定する。

重量平均分子量が 9 0 0 0 ~ 1 0 0 0 0 、酸価が 2 2 ~ 2 4 の酸化ポリエチレンワックス 4 0 部、乳化剤 1 1 部、水酸化カリウム 0 . 5 部、イオン交換水 4 8 . 5 部をステンレス製ビーズ 1 0 個とともにステンレス製の耐圧容器に入れ、窒素シールした後、1 4 0 ℃で 2 ~ 3 k g f / c m<sup>2</sup> の加圧下、3 0 分間振とう乳化する。得られた乳化物の 1 % 水希釈液の状態を下記の基準で評価する。なお、粒子径はレーザ回折散乱式粒度分布測定装置 ( L A - 7 0 0 、堀場製作所製 ) を用い、乳化物を水で 1 質量 % に希釈して測定する。

- 10：平均粒子径が0.2  $\mu\text{m}$ 未満のエマルション  
 9：平均粒子径が0.2  $\mu\text{m}$ 以上0.3  $\mu\text{m}$ 未満のエマルション  
 8：平均粒子径が0.3  $\mu\text{m}$ 以上0.5  $\mu\text{m}$ 未満のエマルション  
 7：平均粒子径が0.5  $\mu\text{m}$ 以上0.6  $\mu\text{m}$ 未満のエマルション  
 6：平均粒子径が0.6  $\mu\text{m}$ 以上1.0  $\mu\text{m}$ 未満のエマルション  
 5：平均粒子径が1.0  $\mu\text{m}$ 以上、かつ1%水溶液のUV (750nm) 透過率が30%以上のエマルション  
 4：平均粒子径が1.0  $\mu\text{m}$ 以上、かつ1%水溶液のUV (750nm) 透過率が30%未満のエマルション  
 3：高粘度ペースト状  
 2：乳化不十分で凝集破壊が起こる  
 1：各成分が分離

### 【0023】

また、本発明のアルキレンオキサイド付加物 (A) からなる界面活性剤において、(A) のHLBが7～15 (特に8～14) の範囲で、(A) の凝固点が下記関係式 (8) を満たすものが、従来の脂肪族系アルコールアルキレンオキサイド付加物に比べ、低温での取り扱いが容易で、かつ乳化力が良好であるという点で好ましい。HLBが7～15の範囲であると乳化力が特に良好である。また、関係式 (8) を満たさないものは、低温での取り扱い性が改良されても所望の乳化力が得られない場合がある。

$$1.61 \times x - 102 \leq y \leq 1.61 \times x - 92 \quad (8)$$

この式で、xは一般式 (1) におけるEOの質量%を表し、yは脂肪族系アルコールアルキレンオキサイド付加物 (A) の凝固点 (°C) を表す。

凝固点yは、下記関係式 (8') を満足することが、さらに好ましい。

$$1.61 \times x - 100 \leq y \leq 1.61 \times x - 95 \quad (8')$$

### 【0024】

本発明の脂肪族系アルコールアルキレンオキサイド付加物 (A) または脂肪族系アルコールEO付加物 (B) からなる界面活性剤において、(A) または (B) のHLBが7～15 (特に8～14) の範囲で、スライドガラス上に支持され



た人工汚垢に対する洗浄力指数〔ノニルフェノールエチレンオキシド 9. 5 モル付加物を 1 0 0 とする〕が 1 0 0 以上（特に 1 0 2 以上）であるものが、金属や食器などの硬質表面や衣料の洗浄力に優れているという点で好ましい。

### 【 0 0 2 5 】

ここで、洗浄力指数は以下の方法で測定する。以下、特に記載の無い場合、% は質量% を意味する。

#### 洗剤液配合処方

|                 |       |
|-----------------|-------|
| ノニオン性界面活性剤      | 5 %   |
| ラウリルベンゼンスルホン酸Na | 1 0 % |
| エタノール           | 5 %   |
| 尿素              | 5 %   |
| 水               | 7 5 % |

-----  
合計 1 0 0 %

上記の処方で配合した洗剤液を用い、リーナッツ法（J I S K 3 3 7 0）に準じて洗浄試験を行う。汚垢支持体としてスライドガラス 6 枚を 1 組として用い、汚垢成分は下記組成の人工汚垢のクロロホルム溶液を塗布して用いる。洗剤液の濃度 0. 1 5 % 水溶液を洗浄液として、人工汚垢を塗布したスライドガラスを洗浄し、次式から洗浄力を求め、ノニルフェノールエチレンオキシド 9. 5 モル付加物の洗浄力を 1 0 0 としたときの指数を洗浄力指数とする。

#### 人工汚垢成分組成

|        |          |
|--------|----------|
| 牛脂     | 1 6. 6 % |
| 大豆油    | 1 6. 6 % |
| モノオレイン | 0. 4 %   |
| オイルレッド | 0. 2 %   |
| クロロホルム | 6 6. 2 % |

-----  
合計 1 0 0 . 0 %

洗浄力 (%)

$= 100 \times [\text{洗浄前の汚垢量(g)} - \text{洗浄後の汚垢量(g)}] / \text{洗浄前の汚垢量(g)}$

【0026】

本発明の脂肪族系アルコールアルキレンオキサイド付加物 (A) または脂肪族系アルコール EO 付加物 (B) からなる界面活性剤において、(A) または (B) の HLB が 10 ~ 14 (特に 11 ~ 13) の範囲で、5 % 水溶液の粘度指数 [ノニルフェノールエチレンオキサイド 8.5 モル付加物の 5 % 水溶液の粘度を 100 とする] が 50 以上 (特に 70 以上) であるものが、高い増粘作用を持ち増粘剤として有用である点で好ましい。

【0027】

ここで、粘度指数は以下の方法で測定する。

ノニオン性界面活性剤の 5 % 水溶液を作成し、ブルックフィールド型粘度計を用いて、3 号ローター、40 rpm、25℃で粘度を測定し、ノニルフェノール EO 8.5 モル付加物の 5 % 水溶液の粘度を 100 としたときの指数を粘度指数とする。

【0028】

本発明のノニオン性界面活性剤をその用途に適用する際には、他のノニオン性界面活性剤、アニオン性界面活性剤、カチオン性界面活性剤、両性界面活性剤を配合してもよい。具体的には、ノニオン性界面活性剤としては、本発明以外の脂肪族系アルコールアルキレンオキサイド付加物、ポリオキシアルキレン高級脂肪酸エステル、ポリオキシアルキレン多価アルコール高級脂肪酸エステル、アルキルフェノール系ノニオン性界面活性剤 (ポリオキシアルキレンアルキルフェニルエーテル)、ポリオキシアルキレンアルキルアミノエーテルおよびポリオキシアルキレンアルキルアルコールアミド、アミノオキサイドなどが挙げられる。

アニオン性界面活性剤としては、炭素数 8 ~ 24 のカルボン酸またはその塩、硫酸エステル塩、カルボキシメチル化物の塩、スルホン酸塩及びリン酸エステル

塩などが挙げられる。

カチオン性界面活性剤としては、第 4 級アンモニウム塩型、アミン塩型などが挙げられる。

両性界面活性剤としては、カルボン酸塩型両性界面活性剤、硫酸エステル塩型両性界面活性剤、スルホン酸塩型両性界面活性剤、リン酸エステル塩型両性界面活性剤などが挙げられる。

#### 【 0 0 2 9 】

本発明の界面活性剤は、例えば、金属加工用乳化剤、農薬乳剤用乳化剤、化粧品用乳化剤、水系塗料用乳化剤、乳化重合用乳化剤などの乳化剤（I）の用途に用いると乳化性、乳化安定性、低起泡性などに優れた性能を発揮する。具体的には、鉱物油；ひまし油、大豆油、オリーブ油などの植物油；牛脂、卵黄油などの動物性油脂；スチレン、アクリルエステルなどのモノマー類の O/W または W/O 型エマルジョン作成用乳化剤として用いられるが、本用途に限定されるものではない。

#### 【 0 0 3 0 】

また、本発明のノニオン性界面活性剤は、乳化剤（I）の用途以外に、顔料や脂肪酸金属塩などの紙用薬剤の分散剤（J）；香料用などの可溶化剤（K）；衣料用洗剤、皿洗い用洗剤などの家庭用洗剤、機械金属用洗剤などの工業用洗剤としての洗浄剤（L）；浸透剤（M）または湿潤剤（N）としての各種界面活性剤用途にも有益である。

#### 【 0 0 3 1 】

本発明の脂肪族系アルコールアルキレンオキサイド付加物（A）を乳化剤（I）、分散剤（J）または可溶化剤（K）として用いる場合は、一般式（1）中の p は平均が 2 ～ 4 0 となる整数であることが好ましい。4 0 を超えると親水性が強すぎて、乳化剤、分散剤または可溶化剤としては好ましくない。また、（A）または脂肪族系アルコール EO 付加物（B）を前記の用途に用いる場合の Mw は、好ましくは 2 5 0 ～ 2, 0 0 0、さらに好ましくは 2 7 0 ～ 1, 5 0 0 である。

#### 【 0 0 3 2 】

また、本発明 (I) および (II) の脂肪族アルコールアルキレンオキサイド付加物は、本発明 (III) の方法により製造することが好ましい。

本発明 (III) の方法において、脂肪族系アルコールアルキレンオキサイド付加物 (e) は、下記 *W e i b u l l* の分布則から導かれる式 (4') から求められる分布定数  $c'$  が 1.0 以下となる付加物を与える触媒 (d) の存在下、脂肪族系アルコール (a 2) に、アルキレンオキサイド (b 3) を平均 1 ~ 2.5 モル付加させてなるものである。この付加物 (e) に、アルカリ触媒 (f) の存在下で炭素数 2 以上のアルキレンオキサイド (b 4) を付加反応させることにより、分子量分布の狭い脂肪族系アルコールアルキレンオキサイド付加物が得られる。

$$c' = (v' + n_0' / n_{00}' - 1) / [L n(n_{00}' / n_0') + n_0' / n_{00}' - 1] \quad (4')$$

[但し、 $v'$  は脂肪族系アルコール (a 2) 1 モルあたりに付加したアルキレンオキサイドの平均付加モル数、 $n_{00}'$  は反応に用いた脂肪族系アルコール (a 2) のモル数、 $n_0'$  は未反応の脂肪族系アルコール (a 2) のモル数を表す。]

### 【0033】

脂肪族系アルコール (a 2) としては、炭素数が通常 1 ~ 24 (好ましくは 8 ~ 24、特に好ましくは 12 ~ 18) のアルコールであり、天然アルコールでも合成アルコール (チーグラールアルコール、オキソアルコールなど) でもよい。

具体例としては、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、ペンチルアルコール、ヘキシルアルコール、ヘプチルアルコール、オクチルアルコール、ノニルアルコール、デシルアルコール、ウンデシルアルコール、ドデシルアルコール、トリデシルアルコール、ミリスチルアルコール、セチルアルコール、ステアリルアルコール、ノナデシルアルコールなどの飽和脂肪族アルコール；プロペニルアルコール、ブテニルアルコール、ペンテニルアルコール、オクテニルアルコール、デセニルアルコール、ドデセニルアルコール、トリデセニルアルコール、ペンタデセニルアルコール、オレイルアルコール、ガドレイルアルコール、リノレイルアルコールなどの不飽和脂肪族アルコール；エチルシクロヘキシルアルコール、プロピルシクロヘキシルアルコール、オクチルシクロヘキシルアルコール、ノニルシクロヘキシルアルコール、アダマンチルアルコールなどの環状脂肪族アルコールが挙げられる。これら脂肪族系アルコールは 1 級または 2 級が

好ましく、特に 1 級が好ましい。また、アルキル基部分は直鎖状でも分岐状でもよい。

#### 【0034】

アルキレンオキサイド (b 3) および (b 4) としては、例えば、炭素数 2 以上、好ましくは 2 ~ 8 のアルキレンオキサイドが挙げられる。具体例としては、EO、PO、1, 2 - または 2, 3 - ブチレンオキサイド、テトラヒドロフラン、スチレンオキサイドなどが挙げられ、2 種以上を併用してもよい。2 種以上用いる場合は、ブロック付加でもランダム付加でもよい。これらのうちで好ましくは、EO および PO である。

#### 【0035】

触媒 (d) は得られるアルキレンオキサイド付加物の分布定数  $c'$  が 1. 0 以下となるものを用いる。好ましくは  $c'$  が 0. 7 以下、さらに好ましくは  $c'$  が 0. 4 5 以下となるものである。分布定数  $c'$  が 1. 0 を超えると狭い分子量分布の (ポリ) オキシアルキレンアルキルエーテルが得られない。

分布定数  $c'$  が 1. 0 以下となる触媒としては、例えば、過ハロゲン酸 (塩)、硫酸 (塩)、磷酸 (塩)、硝酸 (塩) が挙げられる。塩を形成する場合の金属は、特に限定されるものではないが、アルカリ金属以外のものが好ましく、2 価または 3 価の金属が好ましい。これら金属として好ましくは、Mg、Ca、Sr、Ba、Zn、Co、Ni、Cu、Al であり、より好ましくは、Mg、Zn、Ca、Sr、Ba、Al であり、特に好ましくは、Mg、Zn、Al である。過ハロゲン酸 (塩) のハロゲンとしては塩素、臭素、フッ素が挙げられ、塩素が好ましい。したがって、(d) としては、2 価もしくは 3 価の金属の過塩素酸塩が好ましく、Mg、Zn および Al から選ばれる金属の過塩素酸塩がさらに好ましい。また、(d) に 2 価もしくは 3 価の金属アルコラートを併用してもよい。金属アルコラートのアルキル基としては、アルコールとして留去し易い低級 (炭素数 1 ~ 4) アルキル基、または原料脂肪族系アルコールと同一組成のアルキル基が挙げられる。これらの触媒は 1 種でもよいが、2 種以上の触媒 [たとえば、過塩素酸マグネシウム / 硫酸マグネシウム 7 水塩 = 9 5 / 5 ~ 5 0 / 5 0、過塩素酸マグネシウム / 過塩素酸アルミニウム = 9 9 / 1 ~ 3 0 / 7 0 (いずれも質量比

) ] を併用した方が好ましい。

#### 【0036】

触媒 (d) の使用量としては、反応速度と経済性の点から、(a 2) と (b 3) の合計 100 質量部当たり、0.001～1 質量部が好ましい。さらに好ましくは 0.003～0.8 質量部、特に好ましくは 0.005～0.5 質量部である。

#### 【0037】

(a 2) に (b 3) を付加して得られるアルキレンオキサイド付加物 (e) に、アルキレンオキサイド (b 4) を付加させる際に用いる触媒はアルカリ触媒 (f) である。アルカリ触媒 (f) としては、アルカリ金属およびアルカリ土類金属の水酸化物、たとえば、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化セシウム、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウム、水酸化バリウムなどが挙げられるが、より好ましくは水酸化カリウム、水酸化セシウムである。

触媒 (f) の使用量としては、反応速度と経済性の点から、(e) と (b 4) の合計 100 質量部当たり、0.0001～1 質量部が好ましい。さらに好ましくは 0.001～0.8 質量部である。

#### 【0038】

(a 2) と (b 3) を反応させる場合の反応条件としては、(a 2) と (d) を混合し、窒素置換を行った後、 $-0.8 \sim 5 \text{ kg f / cm}^2 \text{G}$  で、 $80 \sim 200^\circ \text{C}$  で (b 3) を導入し、所定量の (b 3) を投入後、 $80 \sim 200^\circ \text{C}$  で反応系内の圧力が平衡になるまで熟成を行う方法などが挙げられる。

このようにして得られたアルキレンオキサイド付加物 (e) に、アルカリ触媒 (f) を添加し、アルキレンオキサイド (b 4) を、上記と同様の方法で反応することで、目的とする脂肪族系アルコールアルキレンオキサイド付加物が得られる。

#### 【0039】

本発明の方法による重合終了後は、生成した脂肪族系アルコールアルキレンオキサイド付加物をそのまま、あるいは pH を調整することにより各種用途に使用することが可能であり、目的に応じて例えば [「キーワード 600」協和化学

工業(株)製]などの吸着剤で吸着処理後、ろ過操作で重合体から触媒を除去することが出来る。この際、必要によりろ過助剤としてケイソウ土系ろ過助剤[例えば昭和化学工業(株)製のラヂオライト等]を用いることによりろ過操作に要する時間を短縮することも可能である。また、特開昭 5 6 - 1 1 2 9 3 1 号公報、特公平 2 - 5 3 4 1 7 号公報に記載のようなオキシカルボン酸(乳酸など)を用いてアルカリ触媒を中和処理してもよい。

#### 【 0 0 4 0 】

本発明(III)の製造方法で得られる脂肪族系アルコールアルキレンオキサイド付加物は、未反応の脂肪族系アルコール含有量が少ないため、臭気改良などの点で、例えば低臭気の硫酸化物、カルボキシメチル化物などのアニオン活性剤を得る際の間体として用いることができる。また、前述の乳化剤、分散剤などの用途にも、もちろん有用である。

#### 【 0 0 4 1 】

##### 【実施例】

以下、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。また、部は質量部、%は質量%を示す。

#### 【 0 0 4 2 】

ゲルパーミエーションクロマトグラフ(以下GPCと略記)による分子量の測定条件は次の通り。

##### 《GPCの測定条件》

|       |                                     |
|-------|-------------------------------------|
| 機種    | : H L C - 8 1 2 0 (東ソー株式会社製)        |
| カラム   | T S K   g e l   S u p e r H 4 0 0 0 |
|       | T S K   g e l   S u p e r H 3 0 0 0 |
|       | T S K   g e l   S u p e r H 2 0 0 0 |
|       | (いずれも東ソー株式会社製)                      |
| カラム温度 | : 4 0 ℃                             |
| 検出器   | : R I                               |
| 溶媒    | : テトラヒドロフラン                         |
| 流速    | : 0 . 6 m l / 分                     |

試料濃度 : 0. 2 5 %  
注入量 : 1 0  $\mu$  l  
標準 : ポリオキシエチレングリコール  
(東ソー株式会社製; TSK STANDARD  
POLYETHYLENE OXIDE)

データ処理装置: SC-8020 (東ソー株式会社製)

### 【0043】

ガスクロマトグラフィー (以下GCと略記) による未反応脂肪族系アルコール濃度の測定は次のとおりである。

#### 《GCの測定条件》

機種 : ガスクロマトグラフ GC-14B (島津製作所製)  
検出器 : FID  
カラム : ガラスカラム (内径=約 3 mm, 長さ=約 2 m)  
カラム充填剤 : シリコンGE SE-30 5 %  
カラム温度 : 90℃から 280℃まで昇温。昇温速度= 4℃/分  
キャリアガス : 窒素  
試料 : 50%アセトン溶液  
注入量 : 1  $\mu$  l  
定量 : 使用した脂肪族系アルコールより、炭素数が2または3少ない脂肪族系アルコールを内部標準物質として用い定量した。

### 【0044】

#### 実施例 1

攪拌および温度調節機能の付いたステンレス製オートクレーブに、ラウリルアルコール 186 部 (1 モル)、過塩素酸マグネシウム 0. 04 部、硫酸マグネシウム 7 水塩 0. 01 部を投入し、混合系内を窒素で置換した後、減圧下 (約 20 mmHg)、120℃にて 1 時間脱水を行った。次いでEO88部 (2 モル) を 150℃にて、ゲージ圧が 1~3 kgf/cm<sup>2</sup>となるように導入した。得られた付加物のWeibull分布定数c'は0. 42であり、未反応アルコール量は2. 2% (0. 032 モル) であった。この付加物に水酸化カリウム 0. 3 部



を追加し、E O 2 2 0 部（5 モル）を 1 5 0 °C にて、ゲージ圧が 1 ~ 3 k g f / c m<sup>2</sup> となるように導入した。反応物に「キョーワード 6 0 0（協和化学工業株式会社製）」を 3 部投入し、9 0 °C にて触媒を吸着処理後、ろ過により本発明のノニオン性界面活性剤（B - 1）を得た。

ノニオン性界面活性剤（B - 1）の分子量分布と未反応脂肪族系アルコール量を G P C および G C により測定した結果、Mw / Mn は 1 . 0 4 5 [一般式（6）を満たす Mw / Mn の上限計算値：1 . 0 4 9]、未反応脂肪族系アルコール量は 0 . 0 2 %、一般式（4）による分布定数 c の計算値は 0 . 9 2 であった。

#### 【 0 0 4 5 】

##### 実施例 2

過塩素酸マグネシウム 0 . 0 5 部を過塩素酸マグネシウム 0 . 0 4 部と過塩素酸アルミニウム 9 水塩 0 . 0 1 部に代え（得られた付加物の分布定数 c' は 0 . 3 8、未反応アルコール量は 1 . 7 %）、アルカリ触媒存在下での E O 導入量 2 2 0 部を 3 5 2 部（8 モル）に代えた以外は、実施例 1 と同様にして本発明のノニオン性界面活性剤（B - 2）を得た。

ノニオン性界面活性剤（B - 2）の分子量分布と未反応脂肪族系アルコール量を G P C および G C により測定した結果、Mw / Mn は 1 . 0 5 2 [一般式（7）を満たす Mw / Mn の上限計算値：1 . 0 5 6]、未反応脂肪族系アルコールは検出されなかった [検出限界：0 . 0 0 1 %、以下同じ]。

#### 【 0 0 4 6 】

##### 実施例 3

硫酸マグネシウム 7 水塩を硫酸バリウムに代え（得られた付加物の分布定数 c' は 0 . 3 2、未反応アルコール量は 1 . 1 %）、アルカリ触媒存在下での E O 2 2 0 部を 6 1 6 部（1 4 モル）に代えた以外は、実施例 1 と同様にして本発明のノニオン性界面活性剤（B - 3）を得た。

ノニオン性界面活性剤（B - 3）の分子量分布と未反応脂肪族系アルコール量を G P C および G C により測定した結果、Mw / Mn は 1 . 0 4 1 [一般式（7）を満たす Mw / Mn の上限計算値：1 . 0 4 4]、未反応脂肪族系アルコールは検出されなかった。

## 【0047】

## 実施例 4

アルカリ触媒存在下での E O 220 部を 1, 672 部 (38 モル) に代えた以外は、実施例 1 と同様にして本発明のノニオン性界面活性剤 (B-4) を得た。

ノニオン性界面活性剤 (B-4) の分子量分布と未反応脂肪族系アルコール量を GPC および GC により測定した結果、 $M_w/M_n$  は 1.019 [一般式 (7) を満たす  $M_w/M_n$  の上限計算値：1.020]、未反応脂肪族系アルコールは検出されなかった。

## 【0048】

## 実施例 5

攪拌および温度調節機能の付いたステンレス製オートクレーブに、ラウリルアルコール 186 部 (1 モル)、過塩素酸マグネシウム 0.05 部を投入し、混合系内を窒素で置換した後、減圧下 (約 20 mmHg)、120℃にて 1 時間脱水を行った。次いで E O 88 部 (2 モル) を 150℃にて、ゲージ圧が 1~3 kgf/cm<sup>2</sup> となるように導入した。得られた付加物の分布定数  $c'$  は 0.60、未反応アルコール量は 4.5% であった。この付加物に水酸化カリウム 1.3 部を追加し、P O 116 部 (2 モル) 次いで E O 176 部 (4 モル) の順に 130℃にて、ゲージ圧が 1~3 kgf/cm<sup>2</sup> となるように導入した。反応物に「キョーワード 600 (協和化学工業株式会社製)」を 3 部投入し、90℃にて触媒を吸着処理後、ろ過により本発明のノニオン性界面活性剤 (A-1) を得た。

ノニオン性界面活性剤 (A-1) の分子量分布と未反応脂肪族系アルコール量を GPC および GC により測定した結果、 $M_w/M_n$  は 1.067 [一般式 (2) を満たす  $M_w/M_n$  の上限計算値：1.072]、未反応脂肪族系アルコール量は 0.006%、一般式 (4) による分布定数  $c$  の計算値は 0.91 であった。

## 【0049】

## 実施例 6

アルカリ触媒存在下での E O 導入量を 528 部 (12 モル) とした以外は実施例 5 と同様にして本発明のノニオン性界面活性剤 (A-2) を得た。

ノニオン性界面活性剤（A-2）の分子量分布と未反応脂肪族系アルコール量を GPC および GC により測定した結果、 $M_w/M_n$  は 1.065 [一般式（3）を満たす  $M_w/M_n$  の上限計算値：1.067]、未反応脂肪族系アルコールは検出されなかった。

#### 【0050】

##### 実施例 7

攪拌および温度調節機能の付いたステンレス製オートクレーブに、ラウリルアルコール 186 部（1 モル）、過塩素酸マグネシウム 0.05 部と過塩素酸亜鉛 0.05 部を投入し、混合系内を窒素で置換した後、減圧下（約 20 mmHg）、120℃にて 1 時間脱水を行った。次いで PO116 部（2 モル）を 120℃にて、ゲージ圧が 1～3 kgf/cm<sup>2</sup> となるように導入した。得られた付加物の分布定数  $c'$  は 0.42、未反応アルコール量は 2.0% であった。この付加物に水酸化カリウム 1.3 部を追加し、EO704 部（16 モル）を 130℃にて、ゲージ圧が 1～3 kgf/cm<sup>2</sup> となるように導入した。反応物に「キョーワード 600（協和化学工業株式会社製）」を 3 部投入し、90℃にて触媒を吸着処理後、ろ過により本発明のノニオン性界面活性剤（A-3）を得た。

ノニオン性界面活性剤（A-3）の分子量分布と未反応脂肪族系アルコール量を GPC および GC により測定した結果、 $M_w/M_n$  は 1.061 [一般式（3）を満たす  $M_w/M_n$  の上限計算値：1.064]、未反応脂肪族系アルコールは検出されなかった。

#### 【0051】

##### 実施例 8

攪拌および温度調節機能の付いたステンレス製オートクレーブに、ラウリルアルコール 186 部（1 モル）、過塩素酸マグネシウム 0.05 部と過塩素酸亜鉛 0.05 部を投入し、混合系内を窒素で置換した後、減圧下（約 20 mmHg）、120℃にて 1 時間脱水を行った。次いで EO44 部（1 モル）と PO58 部（1 モル）を混合し、120℃にて、ゲージ圧が 1～3 kgf/cm<sup>2</sup> となるように導入した。得られた付加物の分布定数  $c'$  は 0.34、未反応アルコール量は 1.3% であった。この付加物に水酸化カリウム 1.3 部を追加し、EO70

4部(8モル)を130℃にて、ゲージ圧が1~3 kgf/cm<sup>2</sup>となるように導入した。反応物に「キョーワード600(協和化学工業株式会社製)」を3部投入し、90℃にて触媒を吸着処理後、ろ過により本発明のノニオン性界面活性剤(A-4)を得た。

ノニオン性界面活性剤(A-4)の分子量分布と未反応脂肪族系アルコール量をGPCおよびGCにより測定した結果、Mw/Mnは1.071[一般式(3)を満たすMw/Mnの上限計算値:1.079]、未反応脂肪族系アルコールは検出されなかった。

#### 【0052】

##### 実施例9


攪拌および温度調節機能の付いたステンレス製オートクレーブに、ラウリルアルコール186部(1モル)、過塩素酸マグネシウム0.05部と硫酸亜鉛0.03部を投入し、混合系内を窒素で置換した後、減圧下(約20 mmHg)、120℃にて1時間脱水を行った。次いでEO88部(2モル)を150℃にて、ゲージ圧が1~3 kgf/cm<sup>2</sup>となるように導入した。得られた付加物の分布定数c'は0.38、未反応アルコール量は1.7%であった。この付加物に水酸化カリウム1.3部を追加し、1,2-ブチレンオキサイド144部(2モル)、次いでEO704部(8モル)の順に130℃にて、ゲージ圧が1~3 kgf/cm<sup>2</sup>となるように導入した。反応物に「キョーワード600(協和化学工業株式会社製)」を3部投入し、90℃にて触媒を吸着処理後、ろ過により本発明のノニオン性界面活性剤(A-5)を得た。

ノニオン性界面活性剤(A-5)の分子量分布と未反応脂肪族系アルコール量をGPCおよびGCにより測定した結果、Mw/Mnは1.071[一般式(3)を満たすMw/Mnの上限計算値:1.074]、未反応脂肪族系アルコールは検出されなかった。

#### 【0053】

##### 比較例1

攪拌および温度調節機能の付いたステンレス製オートクレーブに、ラウリルアルコール186部(1モル)、水酸化カリウム0.3部を投入し、混合系内を窒



素で置換した後、減圧下（約 2 0 mmH g）、1 2 0℃にて 1 時間脱水を行った。次いで E O 3 0 8 部（7 モル）を 1 5 0℃にて、ゲージ圧が 1 ～ 3 k g f / c m<sup>2</sup>となるように導入した。反応物に「キョーワード 6 0 0（協和化学工業株式会社製）」を 3 部投入し、9 0℃にて触媒を吸着処理後、ろ過によりノニオン性界面活性剤 I を得た。

ノニオン性界面活性剤 I の分子量分布と未反応脂肪族系アルコール量を G P C および G C により測定した結果、Mw / Mn は 1 . 0 8 9、[一般式（6）を満たす Mw / Mn の上限計算値：1 . 0 4 9]、未反応脂肪族系アルコール量は 2 . 9 %、一般式（4）による分布定数 c の計算値は 3 . 7 0 であった。

#### 【 0 0 5 4 】

##### 比較例 2

攪拌および温度調節機能の付いたステンレス製オートクレーブに、ラウリルアルコール 1 8 6 部（1 モル）、水酸化カリウム 0 . 3 部を投入し、混合系内を窒素で置換した後、減圧下（約 2 0 mmH g）、1 2 0℃にて 1 時間脱水を行った。次いで E O 4 4 0 部（1 0 モル）を 1 5 0℃にて、ゲージ圧が 1 ～ 3 k g f / c m<sup>2</sup>となるように導入した。反応物に「キョーワード 6 0 0（協和化学工業株式会社製）」を 3 部投入し、9 0℃にて触媒を吸着処理後、ろ過によりノニオン性界面活性剤 II を得た。

ノニオン性界面活性剤 II の分子量分布と未反応脂肪族系アルコール量を G P C および G C により測定した結果、Mw / Mn は 1 . 1 0 1 [一般式（7）を満たす Mw / Mn の上限計算値：1 . 0 5 6]、未反応脂肪族系アルコール量は 0 . 7 %、一般式（4）による分布定数 c の計算値は 3 . 2 6 であった。

#### 【 0 0 5 5 】

##### 比較例 3

攪拌および温度調節機能の付いたステンレス製オートクレーブに、ラウリルアルコール 1 8 6 部（1 モル）、水酸化カリウム 0 . 3 部を投入し、混合系内を窒素で置換した後、減圧下（約 2 0 mmH g）、1 2 0℃にて 1 時間脱水を行った。次いで E O 8 8 部（2 モル）、P O 1 1 6 部（2 モル）、E O 2 6 4 部（6 モル）を順次 1 3 0℃にて、ゲージ圧が 1 ～ 3 k g f / c m<sup>2</sup>となるように導入し



た。反応物に「キョーワード 600（協和化学工業株式会社製）」を 3 部投入し、90℃にて触媒を吸着処理後、ろ過によりノニオン性界面活性剤 III を得た。

ノニオン性界面活性剤 III の分子量分布と未反応脂肪族系アルコール量を GPC および GC により測定した結果、 $M_w/M_n$  は 1.118 [一般式 (3) を満たす  $M_w/M_n$  の上限計算値: 1.079]、未反応脂肪族系アルコール量は 0.3%、一般式 (4) による分布定数  $c$  の計算値は 2.50 であった。

#### 【0056】

##### 比較例 4

攪拌および温度調節機能の付いたステンレス製オートクレーブに、ラウリルアルコール 186 部 (1 モル)、水酸化カリウム 0.3 部を投入し、混合系内を窒素で置換した後、減圧下 (約 20 mmHg)、120℃にて 1 時間脱水を行った。次いで EO 88 部 (2 モル)、PO 116 部 (2 モル)、EO 528 部 (12 モル) を順次 130℃にて、ゲージ圧が 1~3 kgf/cm<sup>2</sup> となるように導入した。反応物に「キョーワード 600（協和化学工業株式会社製）」を 3 部投入し、90℃にて触媒を吸着処理後、ろ過によりノニオン性界面活性剤 IV を得た。

ノニオン性界面活性剤 IV の分子量分布と未反応脂肪族系アルコール量を GPC および GC により測定した結果、 $M_w/M_n$  は 1.122 [一般式 (3) を満たす  $M_w/M_n$  の上限計算値: 1.067]、未反応脂肪族系アルコール量は 0.028%、一般式 (4) による分布定数  $c$  の計算値は 2.71 であった。

#### 【0057】

##### 比較例 5

攪拌および温度調節機能の付いたステンレス製オートクレーブに、ラウリルアルコール 186 部 (1 モル) を投入し、系内を窒素で置換した後、減圧下 (約 20 mmHg) 120℃にて脱水し、40℃にて三フッ化ホウ素ジエチルエーテル 0.3 部を投入し、混合系内を窒素で置換した。次いで EO 440 部 (10 モル) を 50℃にて、ゲージ圧が約 1 kgf/cm<sup>2</sup> となるように導入した。反応物をアルカリで中和し、ノニオン性界面活性剤 V を得た。

ノニオン性界面活性剤 V の分子量分布と未反応脂肪族系アルコール量を GPC および GC により測定した結果、 $M_w/M_n$  は 1.082 [一般式 (7) を満たす  $M_w/M_n$  の上限計算値: 1.082]、未反応脂肪族系アルコール量は 0.028%、一般式 (4) による分布定数  $c$  の計算値は 2.71 であった。

す  $M_w/M_n$  の上限計算値：1. 0 5 6]、未反応脂肪族系アルコール量は 0. 0 4 %、一般式 (4) による分布定数  $c$  の計算値は 1. 6 0 であった。また、本比較例では、約 6 % のポリエチレングリコールの副生が認められた。

#### 【0 0 5 8】

##### 比較例 6

攪拌および温度調節機能の付いたステンレス製オートクレーブに、ラウリルアルコール 1 8 6 部 (1 モル) を投入し、系内を窒素で置換した後、減圧下 (約 2 0 mm H g) 1 2 0 °C にて脱水し、4 0 °C にて三フッ化ホウ素ジエチルエーテル 0. 3 部を投入し、混合系内を窒素で置換した。次いで E O 8 8 部 (2 モル)、P O 1 1 6 部 (2 モル)、E O 2 6 4 部 (6 モル) を順次 5 0 °C にて、ゲージ圧が約 1 k g f / c m<sup>2</sup> となるように導入した。反応物をアルカリで中和し、ノニオン性界面活性剤 VI を得た。

ノニオン性界面活性剤 VI の分子量分布と未反応脂肪族系アルコール量を G P C および G C により測定した結果、 $M_w/M_n$  は 1. 0 9 6 [一般式 (7) を満たす  $M_w/M_n$  の上限計算値：1. 0 7 9]、未反応脂肪族系アルコール量は 0. 0 4 %、一般式 (4) による分布定数  $c$  の計算値は 1. 6 0 であった。また、本比較例では、約 7 % のポリアルキレングリコールの副生が認められた。

#### 【0 0 5 9】

##### 実施例 1 0

攪拌および温度調節機能の付いたステンレス製オートクレーブに、ラウリルアルコール 1 8 6 部 (1 モル)、過塩素酸マグネシウム 0. 0 5 部、硫酸マグネシウム 7 水塩 0. 0 2 部を投入し、混合系内を窒素で置換した後、減圧下 (約 2 0 mm H g)、1 2 0 °C にて 1 時間脱水を行った。次いで E O 8 8 部 (2 モル) を 1 5 0 °C にて、ゲージ圧が 1 ~ 3 k g f / c m<sup>2</sup> となるように導入した。得られた付加物の分布定数  $c'$  は 0. 4 2 であり、未反応アルコール量は 2. 2 % (0. 0 3 2 モル) であった。この付加物に水酸化カリウム 0. 3 部を追加し、E O 6 1. 6 部 (1. 4 モル) をゲージ圧が 1 ~ 3 k g f / c m<sup>2</sup> となるように導入した。反応物に「キョーワード 6 0 0 (協和化学工業株式会社製)」を 3 部投入し、9 0 °C にて触媒を吸着処理後、ろ過により本発明のノニオン性界面活性剤か

らなる乳化剤 (I-1) を得た。HLB は 8.9 である。

乳化剤 (I-1) の分子量分布と未反応脂肪族系アルコール量を GPC および GC により測定した結果、 $M_w/M_n$  は 1.031 [一般式 (6) を満たす  $M_w/M_n$  の上限計算値: 1.035]、未反応脂肪族系アルコール量は 0.3%、一般式 (4) による分布定数  $c$  の計算値は 0.57 であった。

#### 【0060】

##### 実施例 11

ラウリルアルコールをセチルアルコール 242 部 (1 モル) に代え、アルカリ触媒存在下での EO 導入量を 105.6 部 (2.4 モル) に代えた以外は、実施例 10 と同様にして本発明のノニオン性界面活性剤からなる乳化剤 (I-2) を得た。HLB は 8.9 である。

乳化剤 (I-2) の分子量分布と未反応脂肪族系アルコール量を GPC および GC により測定した結果、 $M_w/M_n$  は 1.037 [一般式 (6) を満たす  $M_w/M_n$  の上限計算値: 1.040]、未反応脂肪族系アルコール量は 0.08%、一般式 (4) による分布定数  $c$  の計算値は 0.61 であった。

#### 【0061】

##### 実施例 12

ラウリルアルコールをステアリルアルコール 270 部 (1 モル) に代え、アルカリ触媒存在下での EO 導入量を 127.6 部 (2.9 モル) に代えた以外は、実施例 10 と同様にして本発明のノニオン性界面活性剤からなる乳化剤 (I-3) を得た。HLB は 8.9 である。

乳化剤 (I-3) の分子量分布と未反応脂肪族系アルコール量を GPC および GC により測定した結果、 $M_w/M_n$  は 1.038 [一般式 (6) を満たす  $M_w/M_n$  の上限計算値: 1.042]、未反応脂肪族系アルコール量は 0.05%、一般式 (4) による分布定数  $c$  の計算値は 0.65 であった。

#### 【0062】

##### 比較例 7

攪拌および温度調節機能の付いたステンレス製オートクレーブに、ラウリルアルコール 186 部 (1 モル)、水酸化カリウム 0.3 部を投入し、混合系内を窒



素で置換した後、減圧下（1～5 mmHg）、130℃にて1時間脱水を行った。次いでEO149.6部（3.4モル）を150℃にて、ゲージ圧が1～3 kgf/cm<sup>2</sup> となるように導入した。反応物に「キョーワード600（協和化学工業株式会社製）」を3部投入し、90℃にて触媒を吸着処理後、ろ過により乳化剤Iを得た。HLBは8.9である。

乳化剤Iの分子量分布と未反応脂肪族系アルコール量をGPCおよびGCにより測定した結果、Mw/Mnは1.084〔一般式（6）を満たすMw/Mnの上限計算値：1.035〕、未反応脂肪族系アルコール量は10.8%、一般式（4）による分布定数cの計算値は3.13であった。

#### 【0063】

##### 比較例 8

攪拌および温度調節機能の付いたステンレス製オートクレーブに、ラウリルアルコール186部（1モル）を投入し、系内を窒素で置換した後、減圧下（約20 mmHg）120℃にて脱水し、40℃にて三フッ化ホウ素ジエチルエーテル0.3部を投入し、混合系内を窒素で置換した。次いでEO149.6部（3.4モル）を50℃にて、ゲージ圧が約1 kgf/cm<sup>2</sup>となるように導入した。反応物をアルカリで中和し、乳化剤IIを得た。HLBは8.9であった。

乳化剤IIの分子量分布と未反応脂肪族系アルコール量をGPCおよびGCにより測定した結果、Mw/Mnは1.063〔一般式（6）を満たすMw/Mnの上限計算値：1.035〕、未反応脂肪族系アルコール量は5.5%、一般式（4）による分布定数cの計算値は1.77であった。本比較例では、約4%のポリエチレングリコールの副生が認められた。

#### 【0064】

##### 比較例 9

攪拌および温度調節機能の付いたステンレス製オートクレーブに、ラウリルアルコール186部（1モル）、過塩素酸マグネシウム3.6部を投入し、混合系内を窒素で置換した後、減圧下（約20 mmHg）、120℃にて1時間脱水を行った。次いでEO149.6部（3.4モル）を150℃にて、ゲージ圧が1～3 kgf/cm<sup>2</sup> となるように導入した。反応物に「キョーワード1000（

協和化学工業株式会社製)」を3部投入し、90℃にて触媒を吸着処理後、ろ過により乳化剤IIIを得た。HLBは8.9である。この場合、アルデヒド臭が強く、副生物として高分子量物(アルドール縮合物のような二量体)を約3%含有した。なお、本比較例で得られた乳化剤IIIは着色が著しく、色相は黒褐色であった。また、水酸基価から求めたEOの平均付加モル数は2.5モルであった。

乳化剤IIIの分子量分布と未反応脂肪族系アルコール量をGPCおよびGCにより測定した結果、 $M_w/M_n$ は1.058[一般式(6)を満たす $M_w/M_n$ の上限計算値:1.028]、未反応脂肪族系アルコール量は0.5%、一般式(4)による分布定数 $c$ の計算値は0.39であった。

#### 【0065】

##### 試験例 1

実施例10~12で得られた乳化剤(I-1)~(I-3)および比較例7~9で得られた乳化剤I~IIIを用いてアニリン点70℃の鉱物油を水中に乳化させO/W型のエマルジョンを作成した。試験条件を以下に示す。

#### 【0066】

鉱物油97部と乳化剤3部を配合し、このうちの5部を、別途25℃に温調しておいた95部のイオン交換水の入った100mlの蓋付きメスシリンダーに投入した。次いでメスシリンダーを上下に20回振り、25℃にて静置した。直後、30分、60分、および90分後の乳化状態を観察し、以下に示すような点数方式にて評価した。60分後の点数が乳化力指数 $s$ である。評価結果を表1に示す。

10:全体が均一に乳化した状態

9:全体は乳白色であるが一部油層が分離(2mm未満)

8:全体は乳白色であるが一部油層が分離(2mm以上5mm未満)

7:全体は乳白色であるが一部油層が分離(5mm以上8mm未満)

6:全体は乳白色であるが一部油層が分離(8mm以上10mm未満)

5:全体は乳白色であるが一部油層が分離(10mm以上13mm未満)

4:油層がほぼ分離(13mm以上)、油層は乳白色、水層最下部に透明感

3:油層がほぼ分離(13mm以上)、油層は乳白色、水層下部半分に透明感

2：油層がほぼ分離（13mm以上）、油層は乳白色、水層全体がほぼ透明

1：完全分離、油層・水層ともほぼ透明

【0067】

【表1】

|             | 乳化剤 | 乳化性<br>(乳化直後) | 乳化安定性 |      |      | 液面からの<br>泡高さ(mm) |
|-------------|-----|---------------|-------|------|------|------------------|
|             |     |               | 30分後  | 60分後 | 90分後 |                  |
| 実<br>施<br>例 | 1   | 10            | 10    | 10   | 10   | 7                |
|             | 2   | 10            | 10    | 10   | 10   | 5                |
|             | 3   | 10            | 10    | 10   | 10   | 7                |
| 比<br>較<br>例 | I   | 9             | 5     | 4    | 3    | 22               |
|             | II  | 9             | 5     | 4    | 3    | 23               |
|             | III | 9             | 5     | 4    | 3    | 19               |

【0068】

表1の結果より、本発明の界面活性剤を乳化剤として用いた各実施例は、いずれも各比較例と比べると乳化性、乳化安定性に優れ、乳化力指数が10である。また泡立ちにおいても比較例に比べ半分以下になっていることがわかる。

【0069】

#### 実施例13

攪拌および温度調節機能の付いたステンレス製オートクレーブに、ドバノール45（商品名、C14/C15=65/35の混合物、直鎖率約75%、三菱化学社製）219部（1モル）、過塩素酸マグネシウム0.05部および硫酸バリウム0.02部を投入し、混合系内を窒素で置換した後、減圧下（1～5mmHg）、130℃にて1時間脱水を行った。次いでEO88部（2モル）を150℃にて、ゲージ圧が1～3kgf/cm<sup>2</sup>となるように導入した。得られた付加物のWeibull定数は0.38、未反応アルコール量は1.7%であった。この付加物に水酸化カリウム1.3部を追加し、PO87部（1.5モル）、EO492.8部（11.2モル）の順に130℃にて、ゲージ圧が1～3kgf/cm<sup>2</sup>となるように導入した。反応物に「キョーワード600（協和化学工業株式

会社製)」を 3 部投入し、90℃にて触媒を吸着処理後、ろ過により本発明の乳化剤 (I-4) を得た。乳化剤 (I-4) の 2% 水溶液の曇点は 87℃であった。乳化剤 (I-4) の分子量分布と未反応脂肪族系アルコール量を GPC および GC により測定した結果を表 2 に示す。

#### 【0070】

##### 実施例 14

攪拌および温度調節機能の付いたステンレス製オートクレーブに、ドバノール 45 (商品名、C14/C15=65/35 の混合物、直鎖率約 75%、三菱化学社製) 219 部 (1 モル)、過塩素酸マグネシウム 0.05 部および硫酸バリウム 0.02 部を投入し、混合系内を窒素で置換した後、減圧下 (1~5 mmHg)、130℃にて 1 時間脱水を行った。次いで EO88 部 (2 モル) を 150℃にて、ゲージ圧が 1~3 kgf/cm<sup>2</sup> となるように導入した。得られた付加物の Weibull 定数は 0.38、未反応アルコール量は 1.7% であった。この付加物に水酸化カリウム 0.5 部を追加し、EO528 部 (12 モル) を 130℃にて、ゲージ圧が 1~3 kgf/cm<sup>2</sup> となるように導入した。反応物に「キョーワード 600 (協和化学工業株式会社製)」を 3 部投入し、90℃にて触媒を吸着処理後、ろ過により本発明の乳化剤 (I-5) を得た。乳化剤 (I-5) の 2% 水溶液の曇点は 87℃であった。乳化剤 (I-5) の分子量分布と未反応脂肪族系アルコール量を GPC および GC により測定した結果を表 2 に示す。

#### 【0071】

##### 比較例 10

攪拌および温度調節機能の付いたステンレス製オートクレーブに、ドバノール 45 (商品名、C14/C15=65/35 の混合物、直鎖率約 75%、三菱化学社製) 219 部 (1 モル)、水酸化カリウム 0.3 部を投入し、混合系内を窒素で置換した後、減圧下 (1~5 mmHg)、130℃にて 1 時間脱水を行った。次いで EO88 部 (2 モル)、PO87 部 (1.5 モル)、EO462 部 (10.5 モル) を順次 150℃にて、ゲージ圧が 1~3 kgf/cm<sup>2</sup> となるように導入した。反応物に「キョーワード 600 (協和化学工業株式会社製)」を 3 部投入し、90℃にて触媒を吸着処理後、ろ過により乳化剤 IV を得た。乳化剤 IV の 2

%水溶液の曇点は 8 7℃であった。乳化剤IVの分子量分布と未反応脂肪族系アルコール量を G P C および G C により測定した結果を表 2 に示す。

#### 【 0 0 7 2 】

##### 比較例 1 1

攪拌および温度調節機能の付いたステンレス製オートクレーブに、ドバノール 4 5 (商品名、C 14 / C 15 = 6 5 / 3 5 の混合物、直鎖率約 7 5 %、三菱化学社製) 2 1 9 部 (1 モル)、水酸化カリウム 0 . 3 部を投入し、混合系内を窒素で置換した後、減圧下 (1 ~ 5 mm H g)、1 3 0℃にて 1 時間脱水を行った。次いで E O 4 8 4 部 (1 1 モル) を 1 5 0℃にて、ゲージ圧が 1 ~ 3 k g f / c m<sup>2</sup> となるように導入した。反応物に「キョーワード 6 0 0 (協和化学工業株式会社製)」を 3 部投入し、9 0℃にて触媒を吸着処理後、ろ過により乳化剤 V を得た。乳化剤 V の 2 % 水溶液の曇点は 8 7℃であった。乳化剤 V の分子量分布と未反応脂肪族系アルコール量を G P C および G C により測定した結果を表 2 に示す。

#### 【 0 0 7 3 】

##### 試験例 2

実施例 1 3 と 1 4 で得られた乳化剤 (I - 4) と (I - 5) および比較例 1 0 と 1 1 で得られた乳化剤 IV および V、さらに乳化剤 VI としてノニルフェノール E O 1 1 モル付加物を用いて、酸化ポリエチレンワックスを高温加圧下で乳化させ乳化力を比較した。試験条件を以下に示す。

#### 【 0 0 7 4 】

酸化ポリエチレンワックス [B A S F 社製 L U W A X O A 3 (重量平均分子量：9 0 0 0 ~ 1 0 0 0 0、酸価 2 2 ~ 2 4)] 4 0 部、乳化剤 1 1 部、水酸化カリウム 0 . 5 部、イオン交換水 4 8 . 5 部をステンレス製ビーズ 1 0 個とともにステンレス製の耐圧容器に入れ、窒素シールした後、1 4 0℃で 2 ~ 3 k g f / c m<sup>2</sup> の加圧下、3 0 分間振とう乳化した。評価結果を表 2 に示す。

#### 【 0 0 7 5 】

【表 2】

|     | 乳化剤   | Mw/Mn | 未反応<br>アルコール量 (%) | H L B | 凝固点<br>(℃) | 乳化力<br>指数 t |
|-----|-------|-------|-------------------|-------|------------|-------------|
| 実施例 | I - 4 | 1.063 | 検出不可              | 13.1  | 1 4        | 9           |
|     | I - 5 | 1.047 | 検出不可              | 14.1  | 2 9        | 9           |
| 比較例 | IV    | 1.120 | 0. 1              | 13.1  | 1 6        | 2           |
|     | V     | 1.104 | 0. 1              | 13.8  | 3 2        | 4           |
|     | VI    | —     | —                 | 13.8  | 1 6        | 9           |

## 【0 0 7 6】

ここで乳化力指数 t の基準は以下のとおりであり、得られた乳化物の 1 % 水希釈液の状態で評価した。なお、粒子径はレーザ回折散乱式粒度分布測定装置（L A - 7 0 0、堀場製作所製）を用い、乳化物を水で 1 重量 % に希釈して測定した。

- 1 0 : 平均粒子径が 0 . 2  $\mu$  m 未満のエマルション
- 9 : 平均粒子径が 0 . 2  $\mu$  m 以上 0 . 3  $\mu$  m 未満のエマルション
- 8 : 平均粒子径が 0 . 3  $\mu$  m 以上 0 . 5  $\mu$  m 未満のエマルション
- 7 : 平均粒子径が 0 . 5  $\mu$  m 以上 0 . 6  $\mu$  m 未満のエマルション
- 6 : 平均粒子径が 0 . 6  $\mu$  m 以上 1 . 0  $\mu$  m 未満のエマルション
- 5 : 平均粒子径が 1 . 0  $\mu$  m 以上、かつ 1 % 水溶液の U V (750nm) 透過率が 3 0 % 以上のエマルション
- 4 : 平均粒子径が 1 . 0  $\mu$  m 以上、かつ 1 % 水溶液の U V (750nm) 透過率が 3 0 % 未満のエマルション
- 3 : 高粘度ペースト状
- 2 : 乳化不十分で凝集破壊が起こる
- 1 : 各成分が分離

## 【0 0 7 7】

表 2 の結果より、本発明のノニオン性界面活性剤（A）および（B）からなる

乳化剤（I）は、ノニルフェノールEO付加物と同等の乳化力を有し、（I-4）においては乳化力を保持したまま低温流動性が改良されていることがわかる。これに比較して従来の非アルキルフェノール系ノニオン性界面活性剤では、低温流動性は解決されても乳化力を持たせることはできない。

#### 【0078】

##### 実施例 15

攪拌および温度調節機能の付いたステンレス製オートクレーブに、ドバノール 45（商品名、C14/C15=65/35の混合物、直鎖率約75%、三菱化学社製）219部（1モル）、過塩素酸マグネシウム0.05部および硫酸マグネシウム7水塩0.02部を投入し、混合系内を窒素で置換した後、減圧下（1～5 mmHg）、130℃にて1時間脱水を行った。次いでEO88部（2モル）を150℃にて、ゲージ圧が1～3 kgf/cm<sup>2</sup>となるように導入した。得られた付加物のWeibull定数は0.42であり、未反応アルコール量は2.2%（0.032モル）であった。この付加物に水酸化カリウム1部を追加し、EO88部（2モル）、PO116部（2モル）、EO352部（8モル）を順次にゲージ圧が1～3 kgf/cm<sup>2</sup>となるように導入した。反応物に「キョーワード600（協和化学工業株式会社製）」を3部投入し、90℃にて触媒を吸着処理後、ろ過により本発明の洗浄剤（L-1）を得た。HLBは12.2である。

この洗浄剤（L-1）の分子量分布と未反応脂肪族系アルコール量をGPCおよびGCにより測定した結果、Mw/Mnは1.068 [一般式（3）を満たすMw/Mnの上限計算値：1.070]、未反応脂肪族系アルコールは検出されなかった。

#### 【0079】

##### 比較例 12

攪拌および温度調節機能の付いたステンレス製オートクレーブに、ドバノール 45（商品名、C14/C15=65/35の混合物、直鎖率約75%、三菱化学社製）219部（1モル）、水酸化カリウム1.5部を投入し、混合系内を窒素で置換した後、減圧下（1～5 mmHg）、130℃にて1時間脱水を行った。次

いでEO176部(4モル)、PO116部(2モル)、EO352部(8モル)を順次150℃にて、ゲージ圧が1~3 kgf/cm<sup>2</sup>となるように導入した。反応物に「キョーワード600(協和化学工業株式会社製)」を3部投入し、90℃にて触媒を吸着処理後、ろ過により洗浄剤(VII)を得た。HLBは12.2である。

この洗浄剤(VII)の分子量分布と未反応脂肪族系アルコール量をGPCおよびGCにより測定した結果、Mw/Mnは1.101[一般式(3)を満たすMw/Mnの上限計算値:1.070]、未反応脂肪族系アルコール量は0.048%、一般式(4)による分布定数cの計算値は2.51であった。

### 【0080】

#### 試験例3

実施例15で得られた洗浄剤(L-1)、比較例12で得られた洗浄剤(VII)およびノニルフェノールEO9.5モル付加物(HLB13.1)(VIII)を用いて、洗浄力の比較試験を行った。試験条件を以下に示す。

### 【0081】

#### 洗剤液配合処方

|                |     |
|----------------|-----|
| ノニオン性界面活性剤     | 5%  |
| ナリルベンゼンスルホン酸Na | 10% |
| エタノール          | 5%  |
| 尿素             | 5%  |
| 水              | 75% |

-----  
合計 100%

洗浄試験はリーナツツ法(JISK3370)に準じた。污垢支持体としてスライドガラス6枚を1組として用い、污垢成分は下記組成の人工污垢のクロロホルム溶液を塗布して用いた。上記洗剤液の濃度0.15%水溶液を洗浄液として人工污垢を塗布したスライドガラスを洗浄し、次式から洗浄力を求め、ノニルフェノールEO9.5モル付加物(VIII)の洗浄力を100とした指数を洗浄力指



数とした。試験結果を表 3 に示す。

#### 人工汚垢成分組成

|        |           |
|--------|-----------|
| 牛脂     | 1 6 . 6 % |
| 大豆油    | 1 6 . 6 % |
| モノオレイン | 0 . 4 %   |
| オイルレッド | 0 . 2 %   |
| クロロホルム | 6 6 . 2 % |

-----  
合計 1 0 0 . 0 %

#### 洗浄力 (%)

$= 100 \times [\text{洗浄前の汚垢量(g)} - \text{洗浄後の汚垢量(g)}] / \text{洗浄前の汚垢量(g)}$

【 0 0 8 2 】

【表 3】

|               | 実施例   | 比較例 | 標準    |
|---------------|-------|-----|-------|
| 活性剤           | L - 1 | VII | VIII  |
| 洗浄力指数         | 1 0 3 | 9 8 | 1 0 0 |
| 2 % 水溶液曇点 (℃) | 5 7   | 5 6 | 5 5   |

【 0 0 8 3 】

表 3 の結果より、本発明の界面活性剤を洗浄剤として用いた実施例は、比較例と比べると洗浄力に優れていることがわかる。

【 0 0 8 4 】

#### 実施例 1 6

攪拌および温度調節機能の付いたステンレス製オートクレーブに、ドバノール 4 5 (商品名、C 14 / C 15 = 6 5 / 3 5 の混合物、直鎖率約 7 5 %、三菱化学社製) 2 1 9 部 (1 モル)、過塩素酸マグネシウム 0 . 0 5 部および硫酸マグネシウム 7 水塩 0 . 0 2 部を投入し、混合系内を窒素で置換した後、減圧下 (1 ~ 5

mmHg)、130℃にて1時間脱水を行った。次いでEO88部(2モル)を150℃にて、ゲージ圧が1~3 kgf/cm<sup>2</sup>となるように導入した。得られた付加物のWeibull定数は0.42であり、未反応アルコール量は2.2%(0.032モル)であった。この付加物に水酸化カリウム0.3部を追加し、EO264部(6モル)を150℃にて、ゲージ圧が1~3 kgf/cm<sup>2</sup>となるように導入した。反応物に「キョーワード600(協和化学工業株式会社製)」を3部投入し、90℃にて触媒を吸着処理後、ろ過により本発明の界面活性剤(H-1)を得た。HLBは12.3である。

ノニオン性界面活性剤(H-1)の分子量分布と未反応脂肪族系アルコール量をGPCおよびGCにより測定した結果、Mw/Mnは1.046[一般式(2)を満たすMw/Mnの上限計算値:1.052]、未反応脂肪族系アルコール量は0.003%、一般式(4)による分布定数cの計算値は0.83であった。

#### 【0085】

##### 比較例 13

攪拌および温度調節機能の付いたステンレス製オートクレーブに、ドバノール45(商品名、C14/C15=65/35の混合物、直鎖率約75%、三菱化学社製)219部(1モル)、水酸化カリウム1.0部を投入し、混合系内を窒素で置換した後、減圧下(1~5 mmHg)、130℃にて1時間脱水を行った。次いでEO352部(8モル)を150℃にて、ゲージ圧が1~3 kgf/cm<sup>2</sup>となるように導入した。反応物に「キョーワード600(協和化学工業株式会社製)」を3部投入し、90℃にて触媒を吸着処理後、ろ過により界面活性剤(IX)を得た。HLBは12.3である。

この界面活性剤(IX)の分子量分布と未反応脂肪族系アルコール量をGPCおよびGCにより測定した結果、Mw/Mnは1.092[一般式(2)を満たすMw/Mnの上限計算値:1.052]、未反応脂肪族系アルコール量は1.4%、一般式(4)による分布定数cの計算値は3.13であった。

#### 【0086】

##### 試験例 4

実施例 1 6 で得られた界面活性剤 (H - 1)、比較例 1 3 で得られた界面活性剤 (IX) およびノニルフェノール E O 8 . 5 モル付加物 (H L B 1 2 . 6) (X) を用いて、水溶液の粘度を測定し、(X) の粘度を 1 0 0 とした指数を粘度指数とした。なお、粘度測定にはブルックフィールド型粘度計を用い、3 号ローター、4 0 r p m、2 5 ℃で測定を行った。結果を表 4 に示す。

【 0 0 8 7 】

【表 4】

|            | 実施例   | 比較例 | 標準    |
|------------|-------|-----|-------|
| 活性剤        | H - 1 | IX  | X     |
| 活性剤濃度 (%)  | 5     | 5   | 5     |
| 粘度 (mPa・s) | 3 6 0 | 2 5 | 1 2 8 |
| 粘度指数       | 2 8 0 | 2 0 | 1 0 0 |

【 0 0 8 8 】

表 4 の結果より、本発明の界面活性剤は、比較例と比べると同じ濃度で高い粘度を示し、増粘作用に優れていることがわかる。

【 0 0 8 9 】

【発明の効果】

本発明のノニオン界面活性剤は、乳化力、可溶化力、洗浄力、浸透力などの界面活性に優れる。そのため、例えば、金属加工用乳化剤、農薬乳剤用乳化剤、化粧品用乳化剤、水系塗料用乳化剤、乳化重合用乳化剤などの乳化剤；顔料や脂肪酸金属塩などの紙用薬剤の分散剤；香料用などの可溶化剤；衣料用洗剤、皿洗い用洗剤などの家庭用洗剤、機械金属用洗剤などの工業用洗剤としての洗浄剤；浸透剤；湿潤剤；消泡剤など各種界面活性剤用途に有用である。また、未反応の脂肪族系アルコール含有量が少ないため、臭気改良などの点でアニオン界面活性剤、例えば低臭気の硫酸化物を得る際の間mediateとしても有益である。

なお、従来、この用途でよく使われてきたアルキルフェノール系ノニオン性界面活性剤は、近年、環境ホルモン（外因性内分泌攪乱物質）としての危険性が指摘されており、これに代わるものとして、性能の優れた非アルキルフェノール系

ノニオン性界面活性剤である本発明の脂肪族系のノニオン性界面活性剤は種々の用途に有用である。

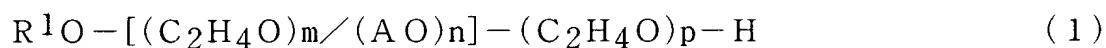
さらに、本発明（III）の製造方法によれば、本発明のノニオン性界面活性剤に用いる脂肪族系アルコールアルキレンオキサイド付加物を、精留などの分別操作無しで、収率良く直接製造することができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 アルキルフェノール系ノニオン性界面活性剤に匹敵する界面活性能を有し、しかも環境ホルモンの恐れのない、ノニオン性界面活性剤を提供する。

【解決手段】 脂肪族系アルコールにアルキレンオキサイドを付加して直接製造され、下記一般式（１）で表される化合物の１種または２種以上の混合物からなり、特定の分子量分布とWeibullの分布則から導かれる分布定数を有する脂肪族系アルコールアルキレンオキサイド付加物からなるノニオン界面活性剤。



〔式中、 $R^1$ は炭素数 8 ～ 24 の脂肪族炭化水素基または脂環式炭化水素基；A は炭素数 3 以上のアルキレン基；m は平均が 0 ～ 4 となる 0 または 1 以上の整数、n は平均が 1 ～ 3 となる 0 または 1 以上の整数、p は平均が 1 ～ 80 となる 0 または 1 以上の整数であり、 $(m+n+p)$  は平均が 3 ～ 81 となる整数。〕

【選択図】 なし

特願平 1 1 - 1 2 0 3 0 0

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 0 0 2 2 8 8 ]

1. 変更年月日  
[変更理由]

1 9 9 0 年 8 月 8 日  
新規登録

住 所  
氏 名

京都府京都市東山区一橋野本町 1 1 番地の 1  
三洋化成工業株式会社